

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-138581

(43)Date of publication of application : 02.06.2005

(51)Int.Cl. B32B 27/40
C08G 18/30
C08K 3/34
C08K 5/17
C08L 75/04

(21)Application number : 2004-294377

(71)Applicant : FUTAMURA CHEMICAL CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.2004

(72)Inventor : IMAIZUMI TAKUZO

(30)Priority

Priority number : 2003355080 Priority date : 15.10.2003 Priority country : JP

(54) GAS BARRIER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas barrier film exhibiting a superior gas barrier property and simultaneously provided with an excellent coating property.

SOLUTION: A gas barrier layer which comprises a polyurethane resin obtained by adding a polyisocyanate compound containing at least one of aromatic, aromatic aliphatic, and alicyclic polyisocyanates in an amount of at least 30 wt% of the total polyisocyanate compound, a polyhydroxyalkane carboxylic acid, as necessary a polyol compound containing a 2-8C polyol ingredient in an amount of at least 90 wt% of the total polyol compound, a chain extender selected from the group consisting of ammonia, an ammonia derivative, a diamine, hydrazine and a hydrazine derivative, and a neutralization agent, the polyurethane resin having a total of a urethane group concentration and urea group concentration of 25 to 60 wt% and an acid value of 5 to 100 mg KOH × g⁻¹, a swellable inorganic layer compound, and a polyamine compound having an amine value of 100 to 1,900 mg KOH × g⁻¹ is formed on one side or both sides of a thermoplastic resin base.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-138581

(P2005-138581A)

(43) 公開日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int.Cl.⁷

B32B 27/40

C08G 18/30

C08K 3/34

C08K 5/17

C08L 75/04

F1

B32B 27/40

C08G 18/30

C08K 3/34

C08K 5/17

C08L 75/04

テーマコード (参考)

4F100

4J002

4J034

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-294377 (P2004-294377)

(22) 出願日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(31) 優先権主張番号 特願2003-355080 (P2003-355080)

(32) 優先日 平成15年10月15日(2003.10.15)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 592184876

フタムラ化学株式会社

愛知県名古屋市中村区名駅二丁目29番1
6号

(74) 代理人 100079050

弁理士 後藤 憲秋

(72) 発明者 今泉 卓三

愛知県海部郡大治町大字西条字笠見立1番
地1号 二村化学工業株式会社名古屋工場
内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルム

(57) 【要約】

【課題】優れたガスバリア性を発揮すると同時に良好な塗工性を備えたガスバリアフィルムを提供する。

【解決手段】芳香族、芳香脂肪族および脂環族ポリイソシアネートの少なくとも一種以上を総ポリイソシアネート化合物中に30重量%以上含むポリイソシアネート化合物と、ポリヒドロキシアルカンカルボン酸と、必要により炭素数2～8のポリオール成分を総ポリオール化合物中に90重量%以上含むポリオール化合物と、アンモニア、アンモニア誘導体、ジアミン、ヒドラジン、およびヒドラジン誘導体から選択される鎖伸長剤と、中和剤とを添加して得たウレタン基濃度およびウレア基濃度の合計を25～60重量%とし、酸価を5～100mg KOH・g⁻¹とするポリウレタン樹脂と、膨潤性無機層状化合物と、アミン価100～1900mg KOH・g⁻¹のポリアミン化合物とを有するガスバリア層を熱可塑性樹脂基材の片面側もしくは両面側に形成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ウレタン基濃度およびウレア基濃度の合計は 25～60 重量%であり、かつ酸価が 5～100 mg KOH・g⁻¹ のポリウレタン樹脂と、

膨潤性無機層状化合物と、

アミン価 100～1900 mg KOH・g⁻¹ のポリアミン化合物とを有するガスバリア層が熱可塑性樹脂基材の片面側もしくは両面側に形成されたガスバリアフィルム。

【請求項 2】

前記ポリウレタン樹脂が、芳香族、芳香脂肪族および脂環族ポリイソシアネートの少なくとも一種以上を総ポリイソシアネート化合物中に 30 重量%以上含むポリイソシアネート化合物と、

ポリヒドロキシアルカンカルボン酸と、

必要により炭素数 2～8 のポリオール成分を総ポリオール化合物中に 90 重量%以上含むポリオール化合物と、

アンモニア、アンモニア誘導体、ジアミン、ヒドラジン、およびヒドラジン誘導体の少なくとも一種以上から選択される鎖伸長剤と、

中和剤とを添加して得た請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 3】

前記ポリイソシアネート化合物が、キシリレンジイソシアネートまたは水添キシリレンジイソシアネートのいずれか一方もしくは両方である請求項 2 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 4】

前記膨潤性無機層状化合物が、水膨潤性雲母またはモンモリロナイトのいずれか一方もしくは両方である請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 5】

前記ポリウレタン樹脂と前記膨潤性無機層状化合物との混合比が、固形分比として 100/1～100/100 である請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 6】

前記ポリウレタン樹脂と前記ポリアミン化合物との混合比が、酸基と塩基性窒素原子との当量比として 10/1～1/10 である請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 7】

単位面積当たりの前記ガスバリアフィルムの下記残留量測定法に基づく測定において、揮発性塩基化合物残留量は 1 mg・m⁻² 以下であることを満たす請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

(残留量測定法：0.04 m² 相当のガスバリアフィルムを内容量 20 ml バイアル瓶に入れ封緘し、120℃で15分間加熱した後、前記バイアル瓶内の気体を一定量抜き取り、ガスクロマトグラフィーに装填する。併せて、揮発性塩基化合物を指標としてその濃度を変化させながら同ガスクロマトグラフィーに装填する。揮発性塩基化合物の指標（リテンションタイム）から、当該ガスバリアフィルム 1 m² 当たり含まれている揮発性塩基化合物残留量 (mg・m⁻²) を算出する。)

【請求項 8】

前記ガスバリア層の上にさらに水性インキによる印刷が施されている請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

【請求項 9】

前記ガスバリア層の上にさらに水性ヒートシール剤が塗布されている請求項 1 に記載のガスバリアフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガスバリアフィルムに関し、特にポリウレタン樹脂を熱可塑性基材の片面側

10

20

30

40

50

もしくは両面側に積層したガスバリアフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム等の熱可塑性樹脂フィルムは、その良好な加工適性や優れた機械強度、透明性、製袋性等の二次加工適性から、包装フィルムとして汎用されている。そして、この種の包装フィルムには、食品、医薬品等を封入した際の酸化劣化の防止をはじめ、金属部品等を包装した際の防錆性能を上げるため、水蒸気、酸素、香気成分等に対し、その透過を抑制すべくガスバリア性の向上が図られてきた。

【0003】

そこで、ガスバリア性を持たせるため、前記熱可塑性樹脂フィルムの片面あるいは両面上には塩化ビニリデン系樹脂を主要成分とするガスバリア層の形成や、ポリビニルアルコール系樹脂と無機層状化合物よりなるガスバリア層の積層が行われている（特許文献1参照）。加えて、エチレンービニルアルコール共重合体の水性分散液と無機物フィラーとを配合してガスバリア性を持たせた積層体が提案されている（特許文献2参照）。

【0004】

しかしながら、上記の塩化ビニリデン系樹脂を主要成分とするガスバリア層が形成されたガスバリアフィルムでは、当該フィルムの低温下の焼却によりダイオキシン等の有機塩素系化合物の発生が懸念され、環境対策上好ましくない。また、特許文献1ポリビニルアルコール系樹脂からなるフィルムおよび特許文献2のエチレンービニルアルコール共重合体を含む積層体に関しては、高湿度下におけるガスバリア性の低下が知られ、用途が限定される問題点がある。

【0005】

上記の高湿度下におけるガスバリア性の低下を改善するために、無機板状粒子および水溶性高分子を主成分とするガスバリアフィルムが提案されている（特許文献3参照）。しかし、前記特許文献3のガスバリアフィルムでは水溶性高分子として高水素結合性水溶性高分子を構成成分としている。このため、塗膜（ガスバリア層）の構成成分を含んだ塗剤の粘度が高くなり、高濃度での塗工が困難であった。また、前記特許文献3のガスバリアフィルムは、水分を保持し易いため乾燥性が好ましくないという問題がある。

【特許文献1】特開平6-93133号公報

【特許文献2】特開平6-57066号公報

【特許文献3】特開2001-48994号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記の点に鑑みなされたものであり、高湿度下でも優れたガスバリア性を発揮すると同時に良好な塗工性を備えたガスバリアフィルムを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、請求項1の発明は、ウレタン基濃度およびウレア基濃度の合計は25～60重量%であり、かつ酸価が5～100mg KOH・g⁻¹のポリウレタン樹脂と、膨潤性無機層状化合物と、アミン価100～1900mg KOH・g⁻¹のポリアミン化合物とを有するガスバリア層が熱可塑性樹脂基材の片面側もしくは両面側に形成されたガスバリアフィルムに係る。

【0008】

請求項2の発明は、前記ポリウレタン樹脂が、芳香族、芳香脂肪族および脂環族ポリイソシアネートの少なくとも一種以上を総ポリイソシアネート化合物中に30重量%以上含むポリイソシアネート化合物と、ポリヒドロキシアルカンカルボン酸と、必要により炭素数2～8のポリオール成分を総ポリオール化合物中に90重量%以上含むポリオール化合物と、アンモニア、アンモニア誘導体、ジアミン、ヒドラジン、およびヒドラジン誘導体

10

20

30

40

50

の少なくとも一種以上から選択される鎖伸長剤と、中和剤とを添加して得た請求項 1 に記載のガスバリアフィルムに係る。

【0009】

請求項 3 の発明は、前記ポリイソシアネート化合物が、キシリレンジイソシアネートまたは水添キシリレンジイソシアネートのいずれか一方もしくは両方である請求項 2 に記載のガスバリアフィルムに係る。

【0010】

請求項 4 の発明は、前記膨潤性無機層状化合物が、水膨潤性雲母またはモンモリロナイトのいずれか一方もしくは両方である請求項 1 に記載のガスバリアフィルムに係る。

【0011】

請求項 5 の発明は、前記ポリウレタン樹脂と前記膨潤性無機層状化合物との混合比が、固形分比として 100 / 1 ~ 100 / 100 である請求項 1 に記載のガスバリアフィルムに係る。

10

【0012】

請求項 6 の発明は、前記ポリウレタン樹脂と前記ポリアミン化合物との混合比が、酸基と塩基性窒素原子との当量比として 10 / 1 ~ 1 / 10 である請求項 1 に記載のガスバリアフィルムに係る。

【0013】

請求項 7 の発明は、単位面積当たりの前記ガスバリアフィルムの下記残留量測定法に基づく測定において、揮発性塩基化合物残留量は $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下であることを満たす請求項 1 に記載のガスバリアフィルムに係る。

20

【0014】

なお、残留量測定法とは、 0.04 m^2 相当のガスバリアフィルムを内容量 20 ml バイアル瓶に入れ封緘し、 120°C で 15 分間加熱した後、前記バイアル瓶内の気体を一定量抜き取り、ガスクロマトグラフィーに装填する。併せて、揮発性塩基化合物を指標としてその濃度を変化させながら同ガスクロマトグラフィーに装填する。揮発性塩基化合物の指標（リテンションタイム）から、当該ガスバリアフィルム 1 m^2 当たりに含まれている揮発性塩基化合物残留量 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$) を算出する方法である。

【0015】

請求項 8 の発明は、前記ガスバリア層の上にさらに水性インキによる印刷が施されている請求項 1 に記載のガスバリアフィルムに係る。

30

【0016】

請求項 9 の発明は、前記ガスバリア層の上にさらに水性ヒートシール剤が塗布されている請求項 1 に記載のガスバリアフィルムに係る。

【発明の効果】

【0017】

本発明のガスバリアフィルムによると、ポリウレタン樹脂と、膨潤性無機層状化合物と、ポリアミン化合物とを含むガスバリア層を熱可塑性樹脂基材の片面側もしくはその両面側に形成するため、低湿度下におけるガスバリア性に優れるだけでなく、高湿度下におけるガスバリア性にも優れた効果を発揮する。さらに塩素成分を含有しないため、焼却時のダイオキシン等の発生原因となることがない。

40

【0018】

特に請求項 7 の発明に係るガスバリアフィルムによると、単位面積当たりのガスバリアフィルムについて、残留量測定法に基づく測定における揮発性塩基化合物残留量は $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下であることを満たすため、当該ガスバリアフィルム自体から拡散される臭気成分を抑制することが可能となった。

【0019】

また、請求項 8 および請求項 9 の発明に係るガスバリアフィルムによると、水性インキによる印刷、水性ヒートシール剤の塗布等においても良好な性質を示し、包装資材としての利便性が向上した。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明のガスバリアフィルムは、薄層状の熱可塑性樹脂基材の片面側もしくはその両面側にガスバリア層が形成されたものである。前記ガスバリア層は、ポリウレタン樹脂と、膨潤性無機層状化合物と、ポリアミン化合物とを有し、これら3種類の組成物を水等に分散させた後、熱可塑性樹脂基材表面に塗工したものである。以下、本発明のガスバリアフィルムの組成成分について詳述する。

【0021】

請求項1の発明に規定するとおり、前記ポリウレタン樹脂では、ウレタン基濃度およびウレア基濃度の合計を25～60重量%、特に30～55重量%とすることが好ましい。後述する実施例に開示するポリウレタン樹脂の調整より理解されるように、ポリウレタン樹脂は、水中で攪拌されることにより適宜粒径の水分散体として生成される。従って、当該ポリウレタン樹脂における水分散化を図るためには、水との親和性を高める必要がある。さらにポリウレタン樹脂同士の凝集性を向上させてガスバリア性を高める働きがある。これらを鑑み、極性を有する官能基であるウレタン基およびウレア基の存在比率が高いことが望まれる。

【0022】

なお、上記ウレタン基濃度及びウレア基濃度とは、ウレタン基の分子量(59g/当量)、ウレア基の分子量(アミノ基が1級アミノ基の場合58g/当量、アミノ基が2級アミノ基(イミノ基)の場合57g/当量)を繰り返し構成単位構造の分子量で割った値である。

【0023】

加えて前記ポリウレタン樹脂における酸価を5～100mg KOH・g⁻¹、特に10～60mg KOH・g⁻¹とすることが好ましい。すなわち、ポリウレタン樹脂は前記範囲の酸価とすることにより、適度な水分散性を保持することができる。

【0024】

ポリウレタン樹脂の酸価は、当該ポリウレタン樹脂(1g)中のCOOH等の酸性基を中和するために要したKOHの当量であり、樹脂組成原料から算出される。

【0025】

ここでポリウレタン樹脂の組成について説明する。これは、請求項2の発明より規定されるように、芳香族、芳香脂肪族および脂環族ポリイソシアネートの少なくとも一種以上を当該ポリイソシアネート化合物中に30重量%以上含むポリイソシアネート化合物と、ポリヒドロキシカルボン酸と、必要により炭素数2～8のポリオール成分を当該ポリオール化合物中に90重量%以上含むポリオール化合物を混合し、後述する中和剤を添加して水等の溶媒中での分散性が高められる。この後、鎖伸長剤として、アンモニア、アンモニア誘導体、ジアミン、ヒドラジンおよびヒドラジン誘導体の中から選択される少なくとも一種以上(つまり、単独でも2種以上でも可)が添加されることにより鎖伸長が進みポリウレタン樹脂が形成される。前記の各組成成分同士の調整は公知の水分散性ポリウレタン樹脂の製造方法によるものである。

【0026】

なお、前記ポリヒドロキシアリカンカルボン酸中に存在する水酸基がポリオール化合物の作用を兼ねるため、反応系に応じてはポリオール化合物の添加が省略されることがある。また、前記のアンモニア、ジアミン等の鎖伸長剤の添加時期は、種々の反応法により、上記の製法の他に適宜の時点に設定される。

【0027】

前記ポリイソシアネートのうち、芳香族ポリイソシアネートとしては、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物(MDI)、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物(TDI)、4,4'-トリレンジイソシアネート(TO

10

20

30

40

50

D I)、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等が例示され、これらの混合物であっても良い。

【0028】

次に、芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(XDI)、1, 3-または1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(TM XD I)、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン等が例示される。むしろこれらの混合物であっても良い。

【0029】

さらに、脂環族ポリイソシアネートとしては、1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート; IPDI)、4, 4'-、2, 4'-または2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートもしくはその混合物(水添MDI)、メチル-2, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物(水添XD I)、ビス(イソシアネートメチル)ノルボルナン等が例示される。当然ながらこれらの混合物であっても良い。

【0030】

発明者の検証によると、芳香族、芳香脂肪族および脂環族ポリイソシアネートの少なくとも一種以上を総ポリイソシアネート化合物中に30重量%以上含有することにより、良好なガスバリア性を得るに至った。この場合、ポリイソシアネートは、芳香族、芳香脂肪族および脂環族のいずれか単独あるいは2種以上の混合としても良い。なお、前記ポリイソシアネートは、上記列記の芳香族、芳香脂肪族、脂環族に加えて、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネートが加わることもある。

【0031】

とりわけ、請求項3の発明に規定されるとおり、ポリイソシアネート化合物としては、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(XDI)であるキシリレンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物(水添XD I)である水添キシリレンジイソシアネートがより好適である。

【0032】

前記ポリヒドロキシアルカンカルボン酸としては、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸等のジヒドロキシカルボン酸(炭素数が2~10のジヒドロキシカルボン酸)、ジオキシマレイン酸などの炭素数が4~10のジヒドロキシ多価カルボン酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸などのジヒドロキシ芳香族カルボン酸等が例示される。

【0033】

上述のとおり選択的に配合されるポリオール化合物としては、ガスバリア性の観点から炭素数が2~8であるエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が例示される。

【0034】

続いて、アンモニア、アンモニア誘導体には、アンモニアに加えて、エチルアミン、イソプロピルアミン、N-メチルエタノールアミン等が挙げられる。また、ジアミン、ヒドラジンおよびヒドラジン誘導体には、ヒドラジンに加えて、脂肪族ジアミンとしてエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレ

10

20

30

40

50

ンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、芳香族アミンとしてm-またはp-フェニレンジアミン、1, 3-または1, 4-キシリレンジアミンもしくはその混合物等、脂環族ジアミンとして水添キシリレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等がある。他に、2-ヒドラジノエタノール、2-[(2-アミノエチル) アミノ] エタノール、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン等の水酸基を持つジアミン、γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン等の分子内にケイ素を有するシランカップリング剤等も列記される。以上列記のアンモニア、アンモニア誘導体、ヒドラジン、各種ジアミン等の成分は、単独もしくは2種以上組み合わせられて鎖伸長剤として利用される他、中和剤としても利用される。

10

【0035】

また、カルボキシル基等のアニオン性の親水性基を導入したポリウレタン樹脂の中和には、中和剤としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のモノ、ジまたはトリアルキルアミン(炭素数1~4)、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのモノ、ジまたはトリアルカノールアミン(炭素数1~4)、モルホリン、メチルモルホリン等の複素環式アミン等が例示され、単独でまたは2種類以上組み合わせて使用される。ガスバリア性の観点から、炭素数1~3のアルキル基で置換されたモノ、ジ、またはトリアルキルアミン、モノブチルアミン、炭素数1~3のアルカノール基で置換されたアルカノールアミン、炭素数1~3のアルキル基および炭素数1~3のアルカノール基で置換されたアルキルアルカノールアミン、モルホリン、メチルモルホリン、ジメチルモルホリン、アンモニア等の揮発性塩基化合物が好ましい。さらに好ましくは、アンモニア、トリエチルアミン、などの沸点が100℃以下の揮発性塩基化合物である。ポリウレタン樹脂のプレポリマーを、水を含む溶媒中に溶解あるいは分散させるため、アニオン性の親水性基を上記中和剤により中和させた後、前記鎖伸長剤を添加することが好ましい。

20

【0036】

請求項1の発明に規定されるガスバリア層の組成成分である膨潤性無機層状化合物としては、当該単位結晶層間にポリウレタン樹脂、ポリアミン化合物、溶媒を保持して配位、吸収・膨潤する性質を持つ粘土化合物が用いられる。すなわち、スメクタイト族、パーミキュライト族、マイカ族の天然粘土および合成粘土鉱物が好ましく、請求項4の発明に規定されるとおり、スメクタイト族であるモンモリロナイトと、マイカ族である水膨潤性雲母が特に好ましい。前記膨潤性無機層状化合物は極薄の単位結晶になるまで粉碎されることにより、前記ポリウレタン樹脂、ポリアミン化合物が含まれる溶媒中へ均一に分散される。なお、前記膨潤性無機層状化合物はモンモリロナイトもしくは水膨潤性雲母の単独または組み合わせにより使用することができる。

30

【0037】

このガスバリア層においては、請求項5の発明に規定され、後述の実施例から理解されるように、前記ポリウレタン樹脂と前記膨潤性無機層状化合物との混合比は、固形分比(重量比換算)として、100(ポリウレタン樹脂)/1(膨潤性無機層状化合物)~100(ポリウレタン樹脂)/100(膨潤性無機層状化合物)の範囲が適当である。なおさらに好ましくは、100(ポリウレタン樹脂)/4(膨潤性無機層状化合物)~100(ポリウレタン樹脂)/70(膨潤性無機層状化合物)の範囲である。前記膨潤性無機層状化合物の混合比を増すことによりガスバリア性は向上するものの、ガスバリアフィルムとしての可撓性が悪くなり、フィルムの取り扱いの劣化が指摘される。そのため、ガスバリア性とフィルムの利便性とを勘案して上記の混合比とすることが好ましい。

40

【0038】

同じく請求項1の発明に規定されるガスバリア層の組成成分であるポリアミン化合物と

50

しては、前記した各種のジアミンに加えて、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のアミノ基を3個以上有するアミン化合物の他、ウレタン変性ポリアミン化合物、ポリエチレンジアミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等のオリゴマーまたは高分子化合物の利用も検討される。

【0039】

これらのポリアミン化合物について、請求項1の発明に規定されるように、アミン価は、 $100 \sim 1900 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ の範囲内であり、特に $150 \sim 1850 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ とすることが望ましい。一般にアミン価が高いポリアミン化合物であるほど、前述のポリウレタン樹脂の中和塩基とポリアミン化合物の塩基性窒素原子あるいは膨潤性無機層状化合物層面上（または層間内）に存在する交換性カチオンと、ポリアミン化合物の塩基性窒素原子との交換反応は、効率よく促進し、ポリアミン化合物を介してアニオン-カチオンの相互作用が進行するものと考えられる。しかしながら、エチレンジアミンのようにアミン価が $1850 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ を上まわるポリアミンの場合、一般にその分子量は小さくなり、ポリアミン化合物の揮発・拡散も進行し易くなるため、適宜の分子量も必要となる。また、アミン価が小さいポリアミンは一般に分子量が大きく親水性が低下するため、水溶性もしくは水分散性のポリアミン化合物を選択する必要がある。

10

【0040】

ポリアミン化合物のアミン価は、当該化合物1g内に存在する1, 2, 3級アミン（塩基性窒素原子）に対してこれを中和するのに要する塩酸の当量を KOH mg で換算して表わされる。なお、ポリアミン化合物のアミン価も算出により求められる場合もある。

20

【0041】

ポリウレタン樹脂とポリアミン化合物との混合比は、請求項6の発明に規定され、後述の実施例から理解されるように、ポリウレタン樹脂内に存在する酸基と、ポリアミン化合物樹脂内に存在する塩基性窒素原子との当量比に換算し、（前者：酸基）／（後者：塩基性窒素原子）として、 $10/1 \sim 1/10$ の範囲が適当である。なおさらに好ましくは、 $5/1 \sim 1/2$ の範囲である。ポリウレタン樹脂とポリアミン化合物との混合比は理論上、釣り合う点が最適であるが、ポリウレタン樹脂自体の分子量、反応条件、未反応物の残存等により適宜変化する。

【0042】

本発明のガスバリアフィルムは上記したとおり、ポリウレタン樹脂、膨潤性無機層状化合物、ポリアミン化合物を主たる構成成分とする塗剤を熱可塑性樹脂基材に塗布し、塗膜（ガスバリア層）を形成した積層構造のガスバリアフィルムである。このガスバリア層は、以下の構造によりガスバリア性を発揮すると推定される。

30

【0043】

すなわち、膨潤性無機層状化合物は、前述のとおり極薄の単位結晶からなり、水等の溶媒（塗剤）中において、単位結晶層間に溶媒を配位、吸収・膨潤し、分散処理により層間での劈開が起こる。当該溶媒中にポリウレタン樹脂、ポリアミン化合物が存在している場合、ランダムに分散した膨潤性無機層状化合物の単位結晶層間にポリウレタン樹脂、ポリアミン化合物の粒子が溶媒とともに存在している状態となる。このような状態にあるポリウレタン樹脂、ポリアミン化合物、膨潤性無機層状化合物を含む塗剤を熱可塑性樹脂基材（フィルム）上に塗布する。そして、その後の乾燥する工程において、膨潤性無機層状化合物はその単位結晶層間にポリウレタン樹脂、ポリアミン化合物を挟んだ状態で互いの結晶面同士が入り組んで重なり合う。

40

【0044】

このとき、膨潤性無機層状化合物の単位結晶面とポリウレタン樹脂との間およびポリウレタン樹脂の粒子同士の間は、蒸発する溶媒の通り道として働くものと推察される。そして、乾燥の最終段階においてポリウレタン樹脂は互いに最密充填しようとして、入り組んで重なり合った膨潤性無機層状化合物の単位結晶層間の間隙は小さくなる。ポリアミン化合物の存在は、前述したアニオン-カチオン相互作用効果により、これらポリウレタン樹脂同士、ポリウレタン樹脂と膨潤性無機層状化合物間、膨潤性無機層状化合物同士の凝集

50

力を高める効果があり、酸素等の気体分子の透過を困難にすることができると考えられる。なお、本発明におけるガスバリア層の厚さは特に限定されないが、ガスバリアフィルムとしての機能（ガスバリア性）の保持および製造コストの観点から、 $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

【0045】

本発明のガスバリアフィルムにおいては、そのガスバリア性および透明性が損なわれない限りであれば、前記ガスバリア層に各種の添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、酸化防止剤、耐候剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、着色剤、酸素吸収剤等であり、これらはガスバリア層の全重量に対して25重量%以下まで含有されていてもよい。加えて、前記ガスバリアフィルムの透明性およびガスバリア性が損なわれない範囲内であれば、前記ガスバリア層に無機系微粒子、有機系微粒子が含まれていてもよい。無機系微粒子、有機系微粒子としては、例えばカオリン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、リン酸カルシウム、コロイダルシリカ、水ガラス、架橋アクリル系粒子、架橋ポリスチレン系粒子等が挙げられる。これらはガスバリア層の全重量に対して、最大20重量%まで含まれていてもよい。

【0046】

また、熱可塑性樹脂基材としては、例えば、エチレン単独重合体、エチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の1種または2種以上の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチルとの1種または2種以上のランダムまたはブロック共重合体、プロピレン単独重合体、プロピレンとプロピレン以外のエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の1種または2種以上の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体、1-ブテン単独重合体、アイオノマー樹脂、さらに前記したこれらの重合体の混合物などのポリオレフィン系樹脂、石油樹脂およびテルペン樹脂等の炭化水素系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン6/66、ナイロン66/610およびナイロンMXD等のポリアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体等のスチレン-アクリロニトリル系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等の水素結合性樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は1種類単独もしくは2種類以上を混合しても良く、また、積層も可能である。ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、スチレン-アクリロニトリル系樹脂、水素結合性樹脂、ポリカーボネート樹脂は、透明性、機械的強度、包装適性等が優れているため好ましく、この中で特に好ましいのは、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂である。

【0047】

前述の熱可塑性樹脂基材（熱可塑性樹脂フィルム）は、包装用途、特にガスバリアフィルムとして好適に使用されるためには透明性を有することが望ましい。そのため、ヘイズ値（JIS K 7105もしくはASTM D1003に準拠）が15%以下であることが好ましく、10%以下であることがさらに好ましい。また、熱可塑性樹脂フィルムの厚さは、特に限定されないが、一般的には $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲である。 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であると、延伸加工性、水蒸気バリア性、酸素バリア性、製袋加工性を良好とする上で好ましい。さらに好ましくは、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【0048】

前記の熱可塑性樹脂基材には、必要に応じて、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、結晶核剤、滑剤、紫外線吸収剤、滑り性付与およびアンチブロッキング性付与を目的とした界面活性剤等の公知の添加剤が、本発明のガスバリアフィルムのガスバリア性および透明性を損なわない程度であれば配合されることもある。

10

20

30

40

50

【0049】

また、熱可塑性樹脂基材（熱可塑性樹脂フィルム）の製造方法としては、溶液キャスト法、Tダイ法、チューブラー法、カレンダー法等の公知の方法が使用される。前記熱可塑性樹脂基材は、その機械的物性等から、延伸フィルムであることが好ましい。延伸フィルムを製造する際の延伸方法は、ローラー軸延伸、圧延、逐次二軸延伸、同時二軸延伸、チューブラー延伸等の公知の方法が使用できる。特に、逐次二軸延伸、同時二軸延伸が、厚薄精度、機械的物性等の点で優れているため好ましい。

【0050】

熱可塑性樹脂基材上にガスバリア層の塗膜を形成する方法（コート法）は特に限定されず、グラビアコート、リバースコート、エアナイフコート、メタリングバーコートなどの公知のコート法が適用でき、適宜組み合わせることにより複数層のガスバリア層の塗膜を形成することもできる。前記の塗膜の形成は、どの段階で行ってもよく、例えば、前記熱可塑性樹脂基材を前述の製造方法で述べたように縦一軸延伸した後に塗膜の形成を行い続けて横延伸する方法、二軸延伸加工後に引き続いて塗膜を形成する方法等のインラインコートする方法、あるいはオフラインコートする方法のいずれを採用してもよい。その中でも、乾燥条件の制御の容易さ等の観点からオフラインコートが好ましい。熱可塑性樹脂基材はガスバリア層の塗布前に公知の接着促進処理、例えば空气中、窒素ガス中、窒素／炭酸ガスの混合ガス、その他の雰囲気下でのコロナ放電処理、減圧下でのプラズマ処理、火炎処理、紫外線処理等を施していてもよい。もちろん、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンイミン等の公知のアンカー処理剤を用いてアンカー処理を施しても良い。

【0051】

ガスバリア層からなる塗膜の乾燥方法は特に限定されず、熱ロール接触法、熱媒（空気、オイル等）接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法等が利用できる。ガスバリア層の乾燥は、ガスバリアフィルムのガスバリア性を保持するという観点から、60℃～160℃の範囲内で行われることが好ましく、乾燥の時間としては1～60秒、好ましくは3～30秒である。

【0052】

ガスバリア層の構成成分を含んだ塗剤は、溶媒に膨潤性無機層状化合物粒子が均一に分散もしくは膨潤し、かつポリウレタン樹脂が均一に分散した溶液が好ましい。溶媒としては水または水と低級アルコールとの混合溶液が用いられる。水と低級アルコールとの混合溶液を用いると乾燥を短時間で行うことが可能となり好ましい。低級アルコールとは炭素数1～3の直鎖または分岐鎖の脂肪族基を有するアルコール性化合物であり、例えばメタノール、エタノール、n-またはイソプロパノールが好ましく用いられる。溶媒における水と低級アルコールとの混合比率は重量比で（前者：水）／（後者：アルコール）として、100／0～70／30が好ましく、100／0～90／10がさらに好ましい。塗剤の濃度は特に限定されないが、乾燥効率の観点から5重量％以上で行うことが好ましい。前記塗剤の粘度は、塗工性の観点から、50cps以下、好ましくは30cps以下である。

【0053】

また、塗剤中には、ガスバリア層塗膜の成膜性あるいは塗布性を高めるため、塗剤の安定性が損なわれない範囲で、水溶性有機化合物を添加しても良い。水溶性有機化合物としては、溶媒として使用される上記低級アルコール以外に、グリコール類、グリコール誘導体、グリセリン、ワックス等の多価アルコール類、エーテル類、ケトン類、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリスチレンスルホン酸系樹脂、エポキシ系樹脂等の水溶性樹脂等が挙げられる。

【0054】

前述の塗剤の調整方法は、特に限定されるものではない。膨潤性無機層状化合物を溶媒に均一に分散させた分散液と、ポリウレタン樹脂の水分散液とを混合する方法が有効に用いられるが、当該塗剤中でポリウレタン樹脂と膨潤性無機層状化合物が極めて均一に分散

していることが好ましい。ポリアミン化合物は任意の段階に添加でき、膨潤性無機層状化合物の分散液あるいはポリウレタン樹脂分散液、さらにはポリウレタン樹脂と膨潤性無機層状化合物を含む分散液に添加してもよい。特に膨潤性無機層状化合物は、分散液中で二次凝集している可能性があるために、当該膨潤性無機層状化合物を溶媒に分散させた後に、せん断力、ずり応力のかかるホモミキサー、ジェットミル、ニーダー、サンドミル、ボールミル、3本ロール等の装置を用いて機械的な強制分散処理を行う方法が好ましく用いられる。また、少なくともポリウレタン樹脂とポリアミンを含む塗剤の調整段階において、真空攪拌装置等を用いた濃縮操作により、揮発性塩基化合物を除去しても良い。あらかじめ濃縮操作で揮発性塩基化合物を除去することにより、塗剤の塩基性度を下げることができ、塗布装置の腐食低減効果や、ガスバリアフィルム中の揮発性塩基化合物の残留量をより少なくする効果が期待できる。

10

【0055】

このようにして得られたガスバリアフィルムについて、単位面積当たり（ 1 m^2 当たり）に残留する揮発性塩基化合物の残留量は、請求項7の発明に規定するように、次の残留量測定法に基づく測定において、 $1\text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下を満たすことが望ましい。

【0056】

当該残留量測定法は、 0.04 m^2 相当のガスバリアフィルムを内容量 20 ml バイヤル瓶に入れ封緘し、 120°C で15分間加熱した後、前記バイヤル瓶内の気体を一定量抜き取り、ガスクロマトグラフィーに装填する。併せて、揮発性塩基化合物を指標としてその濃度を変化させながら同ガスクロマトグラフィーに装填する。揮発性塩基化合物の指標（リテンションタイム）から、当該ガスバリアフィルム 1 m^2 あたりに含まれている揮発性塩基化合物残留量（ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ）を算出する測定法である。ちなみに、後述する実施例においては揮発性塩基化合物の指標としてトリエチルアミンを用いたが、この他にアンモニア等が用いられる場合もあり、揮発性塩基化合物の指標化合物は適宜選択される。

20

【0057】

特に本発明のように揮発性塩基化合物の空気拡散を低減することにより、ガスバリアフィルムから発生する臭気を抑制することができる。むしろ、熱可塑性樹脂基材の表面に形成されるガスバリア層の層厚により検出される揮発性塩基化合物の量は変動するが、汎用品のガスバリアフィルムとしては請求項7に規定する範囲（揮発性塩基化合物の残留量は $1\text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下）を満たす必要がある。

30

【0058】

さらに、本発明のガスバリアフィルムにあっては、請求項8の発明に規定されるように、そのガスバリア層の上に水性インキにより適宜の印刷が施され、包装用資材として利用される。使用可能な水性インキとしては、東洋インキ製造株式会社製JW224アクワエコール、大日本インキ株式会社製マリーンプラスG等が挙げられる。

【0059】

加えて、請求項9の発明に規定されるように、そのガスバリア層の上に水性ヒートシール剤が塗布され、ガスバリアフィルム同士のヒートシール特性の向上が図られる。使用可能な水性ヒートシール剤としては、サイデン化学株式会社製サイビノール、住友精化株式会社製ザイクセン等が挙げられる。

40

【0060】

ウレタン基およびウレア基を多く含むガスバリア層の表面エネルギーは高いため、水性インキおよび水性ヒートシール剤との親和性が良好となる。また、水性インキおよび水性ヒートシール剤に含まれている水を含む溶媒にガスバリア層が接触する場合であっても、当該ガスバリア層界面にはポリウレタン樹脂中の疎水性基である炭化水素環単位が多く含まれているため、ガスバリア層界面の再溶解が抑制される。したがって、水性インキの転移不良やガスバリア性、透明性の低下を発生させることなく、油性のインキおよび油性ヒートシール剤への依存を減らすことができる。

【0061】

以上のとおり詳述した本発明のガスバリアフィルムにあっては、良好なガスバリア性、

50

すなわち気密性を具備するため、例えば、食品、医薬品をはじめとする種々の物品の包装において好適な包装資材として利用することができる。

【実施例】

【0062】

〔ポリウレタン樹脂（PUD1）の調製〕

XDI（キシリレンジイソシアネート）45.5 g、水添XDI（1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン）93.9 g、エチレングリコール24.8 g、ジメチロールプロピオン酸13.4 g、および溶剤としてメチルエチルケトン80.2 gを混合し、窒素雰囲気下70℃で5時間反応させた。このカルボン酸基含有ウレタンプレポリマー溶液を40℃でトリエチルアミン9.6 gにより中和した。得られたポリウレタンプレポリマー溶液を624.8 gの水にホモディスパーにより分散させ、2-〔（2-アミノエチル）アミノ〕エタノール21.1 gで鎖伸長反応を行い、メチルエチルケトンを留去することにより、固形分25重量%の水分散型ポリウレタン樹脂（PUD1）を得た。当該樹脂PUD1の酸価は26.9 mg KOH・g⁻¹、ウレタン基濃度及びウレア基濃度の合計は39.6重量%であった。

10

【0063】

〔ポリウレタン樹脂（PUD2）の調製〕

水添XDI（1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン）137.3 g、ビス（ヒドロキシエチル）テレフタル酸5.7 g、トリエチレングリコール56.2 g、ジメチロールブタン酸16.1 g、および溶剤としてアセトン106.4 gを混合し、窒素雰囲気下55℃で8時間反応させた。このカルボン酸基含有ウレタンプレポリマー溶液を40℃でトリエチルアミン10.8 gにて中和した。得られたポリウレタンプレポリマー溶液を750 gの水にホモディスパーにより分散させ、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン23.9 gで鎖伸長反応を行い、アセトンを留去することにより、固形分25重量%の水分散型ポリウレタン樹脂（PUD2）を得た。当該樹脂PUD2の酸価は24.4 mg KOH・g⁻¹、ウレタン基濃度及びウレア基濃度の合計は33.2重量%であった。

20

【0064】

〔ポリウレタン樹脂（PUD3）の調製〕

XDI（キシリレンジイソシアネート）55.9 g、水添XDI（1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン）115.3 g、エチレングリコール34.8 g、ジメチロールプロピオン酸10.1 g、および溶剤としてメチルエチルケトン95.8 gを混合し、窒素雰囲気下70℃で5時間反応させた。このカルボン酸基含有ウレタンプレポリマー溶液を40℃でトリエチルアミン7.4 gにて中和した。得られたポリウレタンプレポリマー溶液を750.0 gの水にホモディスパーにより分散させ、2-〔（2-アミノエチル）アミノ〕エタノール26.5 gで鎖伸長反応を行い、メチルエチルケトンを留去することにより、固形分25重量%水分散型ポリウレタン樹脂（PUD3）を得た。当該樹脂PUD3の酸価は16.8 mg KOH・g⁻¹、ウレタン基濃度及びウレア基濃度の合計は41.8重量%であった。

30

【0065】

〔ポリウレタン樹脂（PUD4）の調製〕

H₁₂MDI（ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート）125.3 g、水添XDI（1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン）46.4 g、エチレングリコール22.1 g、ジメチロールプロピオン酸20.8 g、及び溶剤としてアセトニトリル123.1 gを混合し、窒素雰囲気下70℃で6時間反応させた。このカルボン酸基含有ウレタンプレポリマー溶液を40℃でトリエチルアミン14.1 gにて中和した。このポリウレタンプレポリマー溶液を750.0 gの水にホモディスパーにより分散させ2-〔（2-アミノエチル）アミノ〕エタノール21.3 gで鎖伸長反応を行い、メチルエチルケトンを留去することにより、固形分25重量%水分散型ポリウレタン樹脂（PUD4）を得た。当該樹脂PUD4の酸価は34.8 mg KOH・g⁻¹、ウレタン基濃度及びウレア

40

50

基濃度の合計は33.6重量%であった。

【0066】

〔ウレタン変性ポリアミンの調製〕

水添XD1(1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン)97.1g、ジメチルエタノールアミン93.6gを滴下混合し、窒素雰囲気下、60℃で2時間反応させて、ウレタン変性ポリアミン(UPA)を得た。前記アミン化合物UPAのアミン価は309mg KOH・g⁻¹であった。

【0067】

〔膨潤性無機層状化合物〕

膨潤性無機層状化合物として、クニミネ工業株式会社製：クニピアF(モンモリロナイト)、コープケミカル株式会社製：ME-100(水膨潤性合成雲母)を用いた。 10

【0068】

〔ポリアミン化合物〕

ポリアミン化合物として2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノール(AEEA：アミン価1077mg KOH・g⁻¹)、メタキシリレンジアミン(mXDA：アミン価824mg KOH・g⁻¹)、メタキシリレンジアミンのエチレンオキサイド4モル付加体(XDA-EO4：アミン価349mg KOH・g⁻¹)、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン(AEAPS：アミン価544mg KOH・g⁻¹)、ジエチレントリアミン(DETA：アミン価1631mg KOH・g⁻¹)、1,3-ジアミノプロパン(DAP：アミン価1514mg KOH・g⁻¹)を用いた。 20

【0069】

〔ガスバリアフィルムの試作：実施例1～19の調製〕

実施例1～11, 13～15, 17～19においては、水490g当たり膨潤性無機層状化合物を2重量%分散するように調整した。この膨潤性無機層状化合物2重量%に対し、下記表1中の混合割合に示す重量割合(重量部)で前出のポリアミン化合物で添加し、1時間攪拌した。続いて、ポリアミン化合物を添加した膨潤性無機層状化合物水分散液に、表1中の混合割合に示す重量割合(重量部)を満たすように前記調製のポリウレタン樹脂を400gずつ攪拌しながら添加した。そして、全固形分濃度を10重量%とするように水を加えてガスバリア層塗剤に調製した。ただし、実施例17ではPU D3(表1中「*3」と表記)を400g、実施例18ではPU D4(表1中「*4」と表記)を400gの添加とした。他の残りの実施例ではポリウレタン樹脂PU D1を400gの添加とした。 30

【0070】

実施例12, 16においては、水950g当たり膨潤性無機層状化合物を5重量%分散するように調整した。この膨潤性無機層状化合物5重量%に対し、下記表1中の混合割合に示す重量割合(重量部)で前出のポリアミン化合物で添加し、1時間攪拌した。続いて、ポリアミン化合物を添加した膨潤性無機層状化合物水分散液に、表1中の混合割合に示す重量割合(重量部)を満たすように前記調製のポリウレタン樹脂を400gずつ攪拌しながら添加した。そして、全固形分濃度を10重量%とするように水を加えてガスバリア層塗剤に調製した。ただし、実施例12ではPU D1を400g、実施例16ではPU D2(表1中「*2」と表記)を400gの添加とした。 40

【0071】

〔ガスバリアフィルムの試作：比較例1～3の調製〕

比較例1, 2として、水490g当たり膨潤性無機層状化合物を2重量%分散するように調整した。ここにポリアミン化合物を添加することなく、この膨潤性無機層状化合物を2重量%に相当する表1中の混合割合に示す重量割合(重量部)を満たすように前記調製のポリウレタン樹脂PU D1を400gずつ攪拌しながら添加した。そして、全固形分濃度を10重量%とするように水を加えてガスバリア層塗剤に調製した。比較例3として、水500gにポリアミン化合物(AEAPS)を下記表1中の混合割合に示す重量割合で添加し、1時間攪拌後、前記調製のポリウレタン樹脂PU D1を400gずつ攪拌しながら 50

ら添加し、全固形分濃度を10重量%とするように水を加えてガスバリア層塗剤に調製した。

【0072】

コロナ放電処理を行った二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $20\mu\text{m}$ 、OPP）の処理面上に前記調製したガスバリア層塗剤（実施例1～18，比較例1～3）を乾燥後の塗布厚さが $1.5\mu\text{m}$ となるようにグラビアコーターで塗布（塗工速度 $150\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ）した後、 120°C 、5秒間乾燥し、実施例1～18および比較例1～3のガスバリアフィルムを試作した。

【0073】

アンカーコート剤の影響を調べるため、前記コロナ放電処理を行った二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み $20\mu\text{m}$ 、OPP）の処理面上に、水性ウレタン系樹脂（三井武田ケミカル株式会社製：XAC、トリエチルアミン中和、酸価 $19\text{mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ ）に酸基とアミノ基との当量比が1/1となるようにウレタン変性ポリアミン（UPA）を配合したアンカーコート剤を、乾燥後の塗膜厚さが $0.3\mu\text{m}$ となるようにグラビアコーターで塗布（塗工速度 $150\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ）して乾燥した。その後、実施例14の調製によるガスバリア層塗剤をグラビアコーターで塗布（塗工速度 $150\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ）し、 120°C 、5秒間乾燥して実施例19のガスバリアフィルムを試作した。

10

【0074】

実施例1～19および比較例1～3の配合処方について表1に示す。なお、表中の「部」とは、ポリウレタン樹脂、膨潤性無機層状化合物、ポリアミン化合物のそれぞれについて固形分換算した重量部を示す。

20

【0075】

【表 1】

	層状化合物の種類	ポリアミン化合物の種類		ポリウレタン樹脂、無機層状化合物、ポリアミン化合物の配合処方(部)			酸基と塩基性窒素原子の当量比	ポリウレタン樹脂と無機層状化合物の固形分比
	名称	名称	アミン価	樹脂	無機	ポリアミン	酸基/塩基性窒素	樹脂/無機
実施例1	ME100	AEAA	1077	100	10	0.63	3.96	10.0
実施例2	ME100	AEAA	1077	100	10	1.24	2.01	10.0
実施例3	ME100	AEAA	1077	100	10	1.88	1.33	10.0
実施例4	ME100	AEAA	1077	100	10	2.52	0.99	10.0
実施例5	ME100	AEAA	1077	100	10	3.76	0.66	10.0
実施例6	クニトAF	AEAA	1077	100	10	2.52	0.99	10.0
実施例7	ME100	XDA	824	100	10	3.28	1.00	10.0
実施例8	ME100	XDA-E04	349	100	10	7.72	1.00	10.0
実施例9	ME100	AEAPS	544	100	10	4.96	1.00	10.0
実施例10	ME100	AEAPS	544	100	10	2.48	1.99	10.0
実施例11	ME100	AEAPS	544	100	10	1.24	3.99	10.0
実施例12	ME100	AEAPS	544	100	50	4.96	1.00	2.0
実施例13	ME100	DETA	1631	100	10	1.64	1.01	10.0
実施例14	ME100	UPA	309	100	10	8.72	1.00	10.0
実施例15	ME100	1,3DAP	1514	100	10	1.8	0.99	10.0
実施例16	ME100	AEAPS	544	100 ^{*2}	50	4.48	1.00	2.0
実施例17	ME100	UPA	309	100 ^{*3}	10	5.44	1.00	10.0
実施例18	ME100	UPA	309	100 ^{*4}	10	11.28	1.00	10.0
実施例19	ME100	UPA	309	100	10	8.72	1.00	10.0
比較例1	ME100	なし	-	100	10	なし	-	10.0
比較例2	クニトAF	なし	-	100	10	なし	-	10.0
比較例3	なし	AEAPS	544	100	なし	4.96	1.00	-

表中、樹脂の欄が無印は‘PUD1’

* 2は‘PUD2’

* 3は‘PUD3’

* 4は‘PUD4’

【0076】

〔ヘイズ値の測定〕

JIS K 7105に記載の方法によりデジタル濁度計（日本電色工業社製：NDH-20D）を使用して測定したヘイズ値を用い、実施例および比較例のフィルムにおける透明性とした。単位は（％）である。

【0077】

〔揮発性塩基化合物残留量の測定〕

実施例および比較例のフィルムについて、約30mm×約30mmの大きさに裁断した0.04m²相当のフィルムを内容量20mlバイアル瓶に入れ封緘し、120℃で15分間加熱した後、前記バイアル瓶内の気体を一定量抜き取り、ガスクロマトグラフィー（HEWLETT PACKARD社製：HP6890）に装填した。このとき、揮発性塩基化合物の指標として、トリエチルアミンの濃度を変化させながら同ガスクロマトグラフィーに装填した。揮発性塩基化合物の指標（リテンションタイム6min）から、実施例および比較例のフィルム1m²あたりに含まれている揮発性アミンの量（mg・m⁻²）を算出した。なお塗剤に用いられる揮発性塩基化合物の種類に合わせて、指標に使用する揮

発性塩基化合物も変える必要があり、場合によってはカラムも適宜選択される。

【0078】

前記ガスクロマトグラフィーによる分析に際し、カラムはHEWLETT PACKARD社製：HP-Wax（カラム長60m，カラム内径0.32mm）を用い、キャリアガスはヘリウムとし、キャリアガス流量は2.0ml・min⁻¹とした。カラムの温度は35℃から3℃・min⁻¹にて80℃に昇温後、8℃・min⁻¹にて200℃に昇温した。

【0079】

〔酸素透過度の測定〕

ガスバリアフィルムの酸素ガスバリア性を酸素透過度測定装置（モダンコントロール社製：MOCON OXTRAN10/50A）を用い、20℃、50%RH、および20℃、80%RH雰囲気下の条件で実施例および比較例のフィルムの酸素透過度（mL/m²・atm・day）を測定した。

【0080】

実施例1～19および比較例1～3におけるヘイズの測定（%）、残留揮発性アミン濃度の測定（mg・m⁻²）、酸素透過度の測定（mL/m²・atm・day）の結果について下記表2に示す。

【0081】

〔表2〕

	透明性 (ヘイズ値) (%)	塩基残留量 ガスクロマト (mg・m ⁻²)	酸素透過度 (mL/m ² ・atm・day)	
			50%RH	80%RH
実施例1	1.9	4.2	4.6	12.9
実施例2	1.7	2.6	3.6	9.1
実施例3	1.6	1.1	2.9	8.5
実施例4	1.5	0.5	2.3	7.3
実施例5	2.2	0.1	3.0	8.6
実施例6	3.3	0.5	3.3	9.6
実施例7	1.4	0.07	1.8	5.3
実施例8	1.6	0.2	2.8	8.8
実施例9	2.2	0.05	1.1	3.3
実施例10	2.1	1.8	1.9	6.1
実施例11	2.1	3.6	4.3	12.1
実施例12	2.4	0.03	0.4	1.3
実施例13	1.4	0.1	1.8	5.2
実施例14	1.2	0.2	2.1	6.9
実施例15	1.5	0.1	1.6	5.7
実施例16	2.5	0.06	1.4	9.0
実施例17	1.1	0.16	1.8	6.7
実施例18	1.1	0.16	3.5	10.4
実施例19	0.9	0.2	1.8	6.8
比較例1	2	5.2	3.9	15.0
比較例2	3.8	5.3	5.3	17.1
比較例3	-	0.02	28.1	86.9

【0082】

〔インキ接着性およびヒートシール性に関する実施例の調製〕

水性インキに東洋インキ製造株式会社製JW224アクワエコールを用い、これを水と

エタノールとを等量ずつ合わせた希釈液で溶き、#3ザーンカップの測定により16秒の粘度となるように調製した。得られた水性インキを前記実施例19のガスバリアフィルム表面にグラビア印刷により印刷した。当該水性インキ印刷を施し、このガスバリアフィルムを実施例20とした。

【0083】

水性ヒートシール剤は、水性アクリル系樹脂（サイデン化学株式会社製：サイビノールX599、トリエチルアミン中和、固形分32重量%、酸価38mg KOH・g⁻¹）625gに対し、酸基とアミノ基（塩基性窒素原子）が当量比で1/1となるようにウレタン変性ポリアミン（UPA）を24.6g加え、ノニオン型パラフィンワックスエマルジョン（固形分50重量%）12gとポリメタクリル酸メチル樹脂粉末0.6gとを滑り性向上のために配合した。ここに全固形分濃度が10重量%となるように水を加えて調製した。

10

【0084】

前記実施例19のガスバリアフィルムに対し、上記調製の水性ヒートシール剤を乾燥後の塗膜厚さが1.2μmとなるようにグラビアコーター（塗工速度150m・min⁻¹）を用いて塗布した後、120℃で5秒間乾燥し、これを実施例21のガスバリアフィルムとした。

【0085】

〔インキ接着性およびヒートシール性に関する比較例の調製〕

コロナ放電処理を行った二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚み20μm、OPP）の処理面上に、水性ウレタン系樹脂（三井武田ケミカル株式会社製：XAC、トリエチルアミン中和、酸価19mg KOH・g⁻¹）に酸基とアミノ基（塩基性窒素原子）とを当量比で1/1となるようにウレタン変性ポリアミン（UPA）を配合したアンカーコート剤を、乾燥後の塗膜厚さが0.3μmとなるようにグラビアコーターで（塗工速度80m・min⁻¹）を用いて塗布した後、120℃で5秒間乾燥した。さらに、アンカーコート剤の塗工面上に固形分濃度を8重量%に調製したポリビニルアルコール重合体（クラレ株式会社製：PVA105）を乾燥後の塗膜厚さが1.0μmとなるようにグラビアコーター（塗工速度80m・min⁻¹）を用いて塗布した後、130℃で5秒間乾燥した。なお、前記ポリビニルアルコール重合体の調製は、水900gを攪拌しながら、前記ポリビニルアルコール樹脂粉末100gを徐々に投入した。これを約95℃に加熱し完全に溶解させた後、40℃まで冷却し、攪拌しながら水を加え固形分濃度を8重量%に調製した。このようにして得たフィルムに前記調製の水性インキによる印刷を行い、これを比較例4のフィルムとした。

20

30

【0086】

ポリビニルアルコール系樹脂コートフィルム（東セロ株式会社製：A-OP）のポリビニルアルコールコート面上に、前記調製水性インキによる印刷を行い、これを比較例5のフィルムとした。

【0087】

ポリ塩化ビニリデン樹脂コートフィルム（ダイセル株式会社製：#1000）の樹脂コート面上に、前記調製水性インキによる印刷を行い、これを比較例6のフィルムとした。

40

【0088】

前記比較例4のフィルムにおいて、水性インキ印刷に代えて、前記調製の水性ヒートシール剤を乾燥後の塗膜厚さが1.2μmとなるようにグラビアコーター（塗工速度150m・min⁻¹）を用いて塗布した後、120℃で5秒間乾燥し、これを比較例7のフィルムとした。

【0089】

前記比較例1のガスバリアフィルムに対し、実施例21と同様の条件で前記調製の水性ヒートシール剤を塗布、乾燥して得られたフィルムを比較例8とした。

【0090】

〔インキ転移性の測定〕

50

グラビアセルから各フィルムに転写された水性インキの再現性を目視により観察し、5段階で評価した。このうち、最良を5とし、不良を1とした。

【0091】

〔インキ接着性の測定〕

各フィルムに転写された水性インキの印刷面に対してセロファンテープを均等に押圧し、該セロファンテープを引き剥がした後、実施例および比較例のフィルムに残存する印刷インキを目視により観察し、5段階で評価した。このうち、5：全く剥離なし、4：やや（10%より少ない）剥離、3：部分的（10%以上90%以下）に剥離、2：大部分剥離（90%より多い）、1：全て（100%）剥離とした。

【0092】

〔ヒートシール強度の測定〕

水性ヒートシール剤を塗布した実施例および比較例のヒートシール面同士を熱傾斜試験機でヒートシールし、東洋精機製引っ張り試験機を使用して測定した。単位は $\text{N} \cdot 15 \text{ m}^{-1}$ である。ヒートシールの条件は、温度：120℃、圧力：0.1MPa、時間：0.5secとした。

【0093】

〔保香性の測定〕

一辺5cmの正方形にカットした2枚のフィルムのヒートシール面どうしを重ね合わせ、その3辺をヒートシールして5cm四方の袋に成形した。前記袋の中に市販のペパーミント系チューインガム0.5gを入れ、該袋の開口部をさらにヒートシールして密封した。これを直ちに三角フラスコ（300mL）に入れ密栓し、40℃で2日間保存した。次いで、フラスコの口を開栓後、フラスコ内から拡散する臭いの度合いについて5段階の官能試験を行った。ブランクとして基材OPPフィルムのみフラスコ内に密栓したものを使用した。官能試験は5人のパネラーによって、以下の基準に基づいて実施し、平均値で比較した。官能評価の基準は、5：臭いを感じない、4：ブランクとの差をわずかに感じる、3：ブランクとの差を感じる、2：ブランクとのかなりの差を感じる、1：ブランクとの非常に大きな差を感じるとした。

【0094】

〔フィルム臭気の測定〕

実施例および比較例のフィルムについて、 0.04 m^2 を約30mm×約30mmの大きさに切り、三角フラスコ（300mL）に入れて密栓し、100℃で2日間保存した。次いで、フラスコの口を開栓後、フラスコ内から拡散する臭いの度合いについて5段階の官能試験を行った。ブランクとして基材OPPフィルムのみフラスコ内に密栓したものを使用。官能試験は5人のパネラーによって、以下の基準に基づいて実施し、平均値で比較した。官能評価の基準は、5：臭いを感じない、4：ブランクとの差をわずかに感じる、3：ブランクとの差を感じる、2：ブランクとのかなりの差を感じる、1：ブランクとの非常に大きな差を感じるとした。

【0095】

前出の実施例20、21および比較例4～8について、上記の測定結果を下記表3、表4に示し、印刷適性、官能試験および実用性を考慮しての総合評価（優、良、可、不可の4段階）も併せて示す。

【0096】

10

20

30

40

【表 3】

	インキ 転移性	インキ 接着性	酸素透過度($\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$)		総合評価
			50%RH	80%RH	
実施例20	5	5	1.8	6.6	優
比較例4	1	5	1.0	120.0	不可
比較例5	1	5	0.7	100.0	不可
比較例6	3	5	8.0	8.2	可

【 0 0 9 7 】

10

【表 4】

	ヘイズ値 (%)	ヒートシール強度 (N/15mm)	臭い試験(官能評価)		酸素透過度($\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$)		総合評価
			保香性	フィルム臭気	50%RH	80%RH	
実施例21	1.2	2.3	5	5	1.8	6.6	優
比較例7	48	0.3	2	5	6.5	540.0	不可
比較例8	1.4	2.3	4	3	4.0	15.4	可

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AC03B AC03C AC03H AC05B AC05C AC05H AH03B AH03C AH03H AK01A
AK03A AK04A AK42A AK46A AK51B AK51C AK51K AK62A AR00D AR00E
EH46 GB15 GB23 HB31D JB05D JB05E JD02 JD02B JD02C JL11E
4J002 BJ002 CK021 CM012 DJ006 EN007 EN037 EN047 EN077 FD202 FD206
FD207 GH00
4J034 BA02 BA06 CA04 CA13 CA15 CA19 CA24 CB01 CB03 CB05
CB07 CB08 CC03 CC12 CC23 CC26 CC52 CC61 CC62 CC65
CE03 HA01 HA07 HC12 HC13 HC17 HC22 HC45 HC46 HC54
HC61 HC64 HC67 HC70 HC71 JA02 JA03 JA12 JA15 QA07
QC05 RA05 RA07